

METHOD FOR CARRYING OUT THE TARGETED DEPOLYMERIZATION OF POLYSACCHARIDES

Patent number: WO0107485
Publication date: 2001-02-01
Inventor: KARSTENS TIES [DE]; KETTENBACH GERHARD [DE]; SEGER TAINA [DE]; STEIN ARMIN [DE]; STEINMEIER HANS [DE]; MAUER GUENTER [DE]
Applicant: RHODIA ACETOW GMBH [DE]; KARSTENS TIES [DE]; KETTENBACH GERHARD [DE]; SEGER TAINA [DE]; STEIN ARMIN [DE]; STEINMEIER HANS [DE]; MAUER GUENTER [DE]

Classification:

- International: C08B1/00; C08B31/00; C08B37/00; C08L1/00; C08K5/21
- european: C08B1/00; C08B15/02; C08B15/06; C08B31/18B; C08K5/14

Application number: WO2000EP07240 20000727

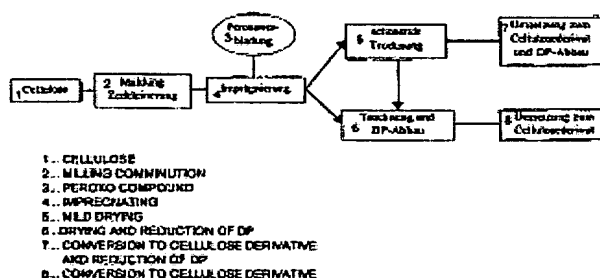
Priority number(s): DE19991035465 19990728

Cited documents:

GB1139637
 EP0049009
 EP0634480
 EP0676415
 DE19708531
 more >>

Abstract of WO0107485

The invention relates to a method for carrying out the targeted depolymerization of polysaccharides or polysaccharide derivatives at increased temperatures which comprises the following steps: (i) mixing at least one polysaccharide with a predetermined amount of at least one peroxy compound; (ii) optionally reacting the polysaccharide of the mixture with a derivatization reagent in order to form a polysaccharide derivative, whereby a predetermined reduction of the degree of polymerization DP ensues according to the increased temperature that is set in a targeted manner in step (i) and/or step (ii), and in the case of the production of polyethers, those that are substituted by more than 0.01 2-propenyl groups per anhydroglucose unit are excluded. The invention also relates to a mixture comprising at least one polysaccharide and at least one peroxy compound which can be obtained by mixing the polysaccharide(s) with a predetermined amount of peroxy compound(s). The inventive method makes it possible to depolymerize usual commercial polysaccharides in one step, and to be able to simultaneously or subsequently produce derivatives having a desired degree of polymerization DP.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

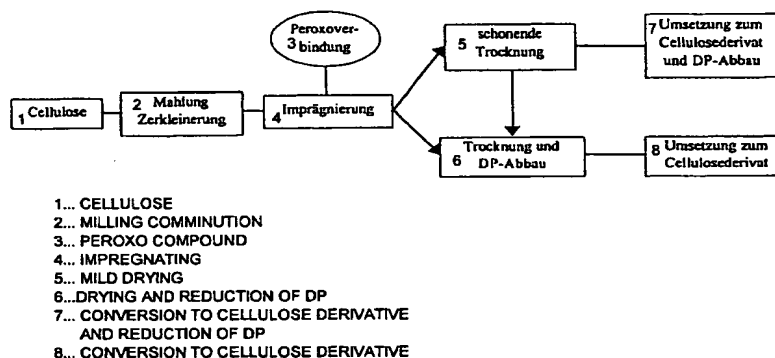
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07485 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 1/00, 31/00, 37/00, C08L 1/00, C08K 5/21
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RHODIA ACETOW GMBH [DE/DE]; Engesserstrasse 8, D-79108 Freiburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07240
- (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juli 2000 (27.07.2000)
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARSTENS, Ties [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 23, D-79268 Bötzingen (DE). KETTENBACH, Gerhard [DE/DE]; Römerweg 6, D-79639 Grenzach-Wyhlen (DE). SEGER, Taina [DE/DE]; Am Kochberg 2, D-77770 Durbach (DE). STEIN, Armin [DE/DE]; Klostermattenstrasse 6A, D-79341 Kenzingen (DE). STEINMEIER, Hans [DE/DE]; Rosenweg 2, D-79331 Teningen (DE). MAUER, Günter [DE/DE]; Burgunderstrasse 8, D-79395 Neuenburg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 35 465.0 28. Juli 1999 (28.07.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT THE TARGETED DEPOLYMERIZATION OF POLYSACCHARIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEZIELTEN DEPOLYMERISATION VON POLYSACCHARIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the targeted depolymerization of polysaccharides or polysaccharide derivatives at increased temperatures which comprises the following steps: (i) mixing at least one polysaccharide with a predetermined amount of at least one peroxo compound; (ii) optionally reacting the polysaccharide of the mixture with a derivatization reagent in order to form a polysaccharide derivative, whereby a predetermined reduction of the degree of polymerization DP ensues according to the increased temperature that is set in a targeted manner in step (i) and/or step (ii), and in the case of the production of polyethers, those that are substituted by more than 0.01 2-propenyl groups per anhydroglucose unit are excluded. The invention also relates to a mixture comprising at least one polysaccharide and at least one peroxo compound which can be obtained by mixing the polysaccharide(s) with a predetermined amount of peroxo compound(s). The inventive method makes it possible to depolymerize usual commercial polysaccharides in one step, and to be able to simultaneously or subsequently produce derivatives having a desired degree of polymerization DP.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur gezielten Depolymerisation von Polysacchariden oder -derivaten bei erhöhter Temperatur mit den Schritten: (i) Vermischen mindestens eines Polysaccharids mit einer vorbestimmten Menge mindestens einer Peroxoverbindung, (ii) gegebenenfalls Umsetzen des Polysaccharids der Mischung mit einem Derivatisierungsreagenz

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/07485 A1



(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).

europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

zu einem Polysaccharidderivat, wobei in Abhängigkeit von der in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) gezielt eingestellten, erhöhten Temperatur ein vorbestimmtes Absenken des Polymerisationsgrades DP erfolgt und im Falle der Herstellung von Polyethern diejenigen ausgeschlossen werden, die mit mehr als 0,01 2-Propenylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind. Die Erfindung betrifft ferner eine Mischung, umfassend mindestens ein Polysaccharid und mindestens eine Peroxoverbindung, erhältlich unter Vermischen des/der Polysaccharids/e mit einer vorbestimmten Menge der Peroxoverbindung(en). Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, ausgehend von handelsüblichen Polysacchariden diese in einem Schritt zu depolymerisieren und gleichzeitig oder im Anschluss Derivate mit dem gewünschten Polymerisationsgrad DP herzustellen.

5 VERFAHREN ZUR GEZIELTEN DEPOLYMERISATION VON POLYSACCHARIDEN

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gezielten Depolymerisation von Polysacchariden. Sie bezieht sich ferner auf eine Mischung aus mindestens einem Polysaccharid, mindestens einer Peroxoverbindung und gegebenenfalls einem Derivatisierungsreagenz.

15 Polysaccharide sind makromolekulare Kohlenhydrate, deren Moleküle aus glykosidisch miteinander verknüpften Monosaccharid-Molekülen bestehen, mit einem Polymerisationsgrad DP (durchschnittliche Anzahl der im Makromolekül gebundenen Monomereinheiten) beispielsweise von etwa 500 bis 10.000. Es finden eine Vielzahl von Polysacchariden in der Industrie Verwendung, wobei insbesondere deren Derivatisierungsprodukte eine wichtige Rolle spielen.

20

Beispielsweise ist Cellulose ein aus Glucose-Monomereinheiten aufgebautes lineares Polysaccharid, wobei die kleinsten makroskopischen Strukturelemente nativer Cellulose Elementarkristallite sind, die aus parallel zusammengelagerten Cellulosemolekülen bestehen. Über ungeordnete Molekülsegmente sind diese zu langen Strängen verknüpft, den sogenannten Elementarfibrillen. Diese Elementarfibrillen können entlang einer variablen Länge zu Sekundäraggregaten zusammentreten, deren Länge und Aggregationsgrad charakteristische Strukturmerkmale bilden.

25

30 So weisen Chemiezellstoffe üblicherweise Polymerisationswerte $DP > 700$ auf. Die Cellulosederivate mit der größten technischen Anwendungsbreite, wie Celluloseester

und -ether, haben allerdings DP-Werte zwischen 200 und 400: So besitzt 2,5-Celluloseacetat einen Polymerisationsgrad DP von 200 bis 250, Viskose von 300 bis 400, Lyocell einen Polymerisationsgrad DP von 300 bis 400 bzw. Celluloseether einen DP von 200 bis 500.

5

Die Differenz zwischen den für Chemiezellstoffe üblichen DP-Werten und den DP-Werten der Endprodukte wird in der Chemiezellstoff verarbeitenden Industrie durch verschiedene verfahrensspezifische Abbauprozesse überbrückt.

- 10 Wenige Chemiezellstoffhersteller sind bereit, auf Verlangen von Kunden den Polymerisationsgrad DP des Zellstoffs auf den gewünschten Wert zu verringern. Dies ist nämlich mit z.T. erheblichen Ausbeuteverlusten verknüpft, was sich in erhöhten Preisen niederschlägt, und sogar teilweise mit einem Verlust an Reaktivität des Zellstoffs verbunden ist. Vorteilhaft könnte man z.B. bereits auf einen Polymerisationsgrad DP
- 15 von ca. 330 eingestellte Zellstoffe im Lyocellprozeß verwenden, da hierbei der Zellstoff nur in N-Methylmorpholin-N-oxid gelöst wird. Derartige Zellstoffe sind jedoch bisher nur als Versuchsmuster erhältlich.

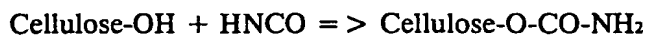
- Der der Produktion von üblichen Cellulosederivaten zwangsläufig vorangehende DP-
- 20 Abbau dient zum einen zur Erreichung des Polymerisationsgrades DP, der für das Cellulosederivat erzielt werden soll, zum anderen aber auch zur Erhöhung der Zugänglichkeit und Reaktivität (Aktivierung).

- Die DP-Einstellung erfolgt bei den Celluloseacetaten durch sauer katalysierten DP-
- 25 Abbau. Die verwendete Säure dient häufig auch als Katalysator für die Veresterungsreaktion. Die hierbei auftretende Konkurrenz zwischen Kettenabbau und Veresterung ist nicht immer leicht beherrschbar.

- Bei der Viskose und den Celluloseethern wird der Polymerisationsgrad DP während
- 30 der Alkalibehandlung erniedrigt. Dies erfolgt beim sog. Reifeprozeß, einem Verfahrensschritt, bei dem unter Luftwirkung die alkalisierten Zellulosefasern oxidativ

abgebaut werden. Infolge der heterogenen Bedingungen ist ein oberflächliches Austrocknen und somit eine inhomogene DP-Reduktion praktisch unvermeidbar.

- Neuerdings ist auch der gezielte DP-Abbau durch die Behandlung der Zellstoffe mit Elektronenstrahlen in Anwendung gekommen. So beschreibt die WO 83/02278 ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbammat, wobei die Cellulose in Bahnform zunächst mit einer Bestrahlungsdosis von 0.5 bis 10 Mrad bestrahlt, und diese anschließend mit Harnstoff bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird.
- Auch beim ursprünglichen Carbamatverfahren der Firma Neste OY, „Cellca“, mußte der Zellstoff (DP 700) zunächst mit Elektronenstrahlen auf einen DP von 400 eingestellt werden, um die für das Verspinnen der natronalkalischen Carbamatlösung erforderlichen Eigenschaften zu erreichen. Dieses Verfahren ist allerdings nicht besonders kostengünstig. Es verlangt ein hohes Maß an Logistik und mechanischem Handling.
- Vereinzelt wird auch eine enzymatische Einstellung des Polymerisationsgrades und Aktivierung angewandt. Der Zellstoff wird in relativ verdünnten wäßrigen Suspensionen mit dem Enzymcocktail behandelt. Die Enzyme können hierbei jedoch nicht zurückgewonnen werden, und die Entfernung von Wasser ist zumeist kostenträchtig.
- Eine weitgehend bekannte Derivatisierung von Cellulose ist zum Beispiel die Herstellung von Cellulosecarbammat, das ausgehend von Cellulose und Harnstoff mit nachfolgender Reaktion dargestellt wird:



25

- Beispielsweise wird nach dem Verfahren in der DE 42 42 437 A1 die Cellulose mit überschüssigem Harnstoff in wäßriger Lösung gemischt, der Wasseranteil des Gemisches gegen den organischen Reaktionsträger ausgetauscht und in einem inerten flüssigen organischen Reaktionsträger bei einer Temperatur von 130 bis 160°C zu Cellulosecarbammat umgesetzt. Bevorzugt besitzt die eingesetzte Cellulose hierbei einen Polymerisationsgrad DP von 200 bis 500, vorzugsweise von 300 bis 400. In der EP 0 057

30

105 wird Cellulose mit einer flüssigen Ammoniaklösung unterhalb der Umsetzungs-
temperatur behandelt und das Ammoniak anschließend entfernt. Daraufhin wird die
Cellulose mit dem darin feinverteilten Harnstoff zu einem alkalilöslichen Cellulose-
carbamatprodukt umgesetzt. Bekannt ist weiterhin ein Verfahren nach der DE 196 28
5 277.2, wonach Cellulose in Gegenwart von Harnstoff mit flüssigem Ammoniak be-
handelt und dann die eingesetzte Menge an flüssigem Ammoniak durch Volumenver-
größerung/Druckerniedrigung schlagartig verdampft wird. Dazu wird das dem System
Cellulose/Harnstoff/flüssiger Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Sen-
ken des Drucks um mindestens 5 bar explosionsartig vergrößert und ein aktiviertes
10 Gemisch Cellulose/Harnstoff erhalten, das im Anschluß zu Cellulosecarbamat umge-
setzt wird.

Bei den oben beschriebenen Verfahren zur Cellulosecarbamatherstellung aus dem
Stand der Technik steht die homogene Aktivierung der Cellulose durch Aufweitung
15 der Kristallstruktur im Vordergrund, wodurch die Eigenschaften und damit die Quali-
tät des herzustellenden Derivatisierungsproduktes beeinflusst werden. Es fehlt hier
jedoch die Möglichkeit, auf den Polymerisationsgrad DP des Polysaccharids gezielt
Einfluß zu nehmen. Bekanntermaßen stellt nämlich die DP-Einstellung bei der Her-
stellung von Cellulosecarbamat einen großen Nachteil dar, da die chemische Reaktion
20 der cellulosischen OH-Gruppen mit HNCO (Isocyansäure) ohne einen nennenswerten
DP-Abbau der Cellulose verläuft. Isocyansäure entsteht durch thermische Zersetzung
von Harnstoff. Insofern ist auch eine NaOH-Aktivierung äußerst nachteilig, weil vor
der Zugabe und thermischen Zersetzung des Harnstoffes neutralisiert werden muß,
was zur Bildung von Salzen führt. Daher macht der Einsatz dieser Abbaumethode ei-
25 nen großen Aufwand an Energie und Chemikalien erforderlich. Zudem fallen in be-
achtlichem Umfang Salze an, die zu entsorgen sind.

Ferner ist es aus dem Stand der Technik nach der DE 197 08 531 A1 bekannt, Cellu-
lose in wäßrigem Isopropanol unter Zugabe von einer Natriumhydroxid- oder Wasser-
stoffperoxid-Lösung umzusetzen, woraufhin direkt die Veretherung der Cellulose er-
30 folgt (Besipiel 1 und 4). Der Artikel "Water-Soluble Cellulose Derivatives and Their

Commercial Use“ von T.M. Greenway aus „Cellulosic Polymers, Blends and Composites, Herausgeber R.D. Gilbert, Carl Hanser Verlag, München von 1994, S. 173 bis 188 stellt nur ganz allgemein auf den Polymerisationsgrad von Cellulose ab, ohne auf Verfahren zur Depolymerisation im einzelnen einzugehen.

5

Darüber hinaus ist in der Lehre der DE 691 29 608 T2 ein Verfahren beschrieben, das zur Herstellung eines wässrigen Polysaccharidprodukts mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität herangezogen wird, wobei ein depolymerisierendes Peroxid in Wasser gegeben und anschließend das oder die Polysaccharide mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% zugegeben werden, woraufhin unter Zugabe weiteren Polysaccharids und Oxidationsmittels die Umsetzung erfolgt. Es muss hier die genaue Zugabereihenfolge eingehalten werden, da ansonsten auf den gebildeten Polymeraggregaten eine Gelschicht ausgebildet wird (sog. „Gelblocking“), wodurch eine weitere Umsetzung unterbunden wird.

15

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren so weiterzubilden, daß die angesprochenen Nachteile des Standes der Technik weitgehend behoben sind. Es soll somit ein Verfahren zum schonenden und gezielten Absenken des Polymerisationsgrades (Depolymerisieren) von Polysacchariden, wie er für Polysaccharidderivate üblich ist, zur Verfügung gestellt werden. Hierbei soll auf aufwendige Rückgewinnungsschritte oder Zwischenstufen verzichtet werden können. Insbesondere soll es möglich sein, ausgehend von handelsüblichen Polysacchariden in einem Schritt Derivate herzustellen und auf den gewünschten DP zu bringen.

25 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur gezielten Depolymerisation von Polysacchariden oder -derivaten bei erhöhter Temperatur mit den Schritten:

- (i) Vermischen mindestens eines Polysaccharids mit einer vorbestimmten Menge mindestens einer Peroxoverbindung,
- 30 (ii) gegebenenfalls Umsetzen des Polysaccharids der Mischung mit einem Derivatisierungsreagenz zu einem Polysaccharidderivat,

wobei in Abhängigkeit von der in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) gezielt eingestellten, erhöhten Temperatur ein vorbestimmtes Absenken des Polymerisationsgrades DP erfolgt und im Falle der Herstellung von Polyethern diejenigen ausgeschlossen werden, die mit mehr als 0,01 2-Propenylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind.

- 5 Bevorzugt kann obiger Bereich auch unterschritten werden, so daß etwa 0,005 2-Propenylgruppen pro Anhydroglyucoseeinheit oder weniger im Polyether vorliegen und insbesondere auch vollständig ausgeschlossen sein können.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch eine Mischung, umfassend mindestens ein Polysaccharid und mindestens eine Peroxoverbindung, erhältlich unter Vermischen des Polysaccharids mit einer vorbestimmten Menge einer Peroxoverbindung. Diese Mischung kann gegebenenfalls zusätzlich ein Derivatisierungsreagenz enthalten.

- 15 Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur gezielten DP-Einstellung bei der Synthese von Polysaccharidderivaten unter Heranziehung eines Oxidationsmittels in Form einer Peroxoverbindung beschrieben. Die Imprägnierung von Polysacchariden mit Peroxoverbindungen erlaubt einen kontrollierten Abbau von Polysacchariden in einen DP-Bereich, wie er für die Herstellung spezifischer Polysaccharidderivate erwünscht ist.

- 20 Durch Vermischen des Polysaccharids in Schritt (i) mit einer vorbestimmten Menge einer Peroxoverbindung wird bereits eine entsprechend stabile Mischung erhalten, die gegebenenfalls nach einem schonenden Trocknen mit einer Temperatur im Bereich von etwa 20°C bis etwa 80°C in Form einer Vormischung isoliert, gelagert und transportiert werden kann. Diese Vormischung, die noch kein depolymerisiertes Polysaccharid enthält, kann auch unmittelbar weiterverarbeitet werden. Das Vermischen in Schritt (i) kann zum Beispiel durch Vermahlen unter innigem Durchmischen erfolgen. Es versteht sich von selbst, dass beim Mischen oder Vermahlen kein Percarbamid oder eine korrespondierende Verbindung vorliegen darf, da aufgrund deren instabilen Charakters Extrusionsgefahr bestünde. Wird diese Vormischung bei erhöhter Temperatur im Bereich von etwa 80°C bis etwa 140°C behandelt, so erfolgt durch die Peroxoverbindung ein rascher oxidativer Abbau des Polysaccharids, d.h. es wird ein ge-
- 30

zieltes Absenken des Polymerisationsgrades DP erreicht. Der Polymerisationsgrad kann beispielsweise auch durch die eingesetzte Menge an Peroxoverbindung gesteuert werden. Bevorzugt wird hierbei in Schritt (i) nicht unter Einbeziehung eines nur aus Wasser bestehenden Lösungsmittels gearbeitet.

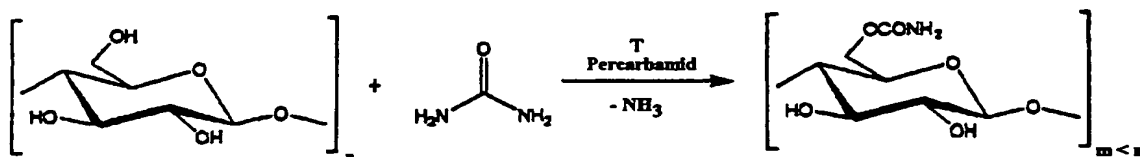
5

Nach einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform kann das Polysaccharid vor Schritt (i) zusätzlich zerkleinert werden. Dies kann mit jeder beliebigen Zerkleinerungs- oder Mahlvorrichtung erfolgen.

- 10 Anschließend kann in Schritt (ii) das Polysaccharid der Mischung, das je nach der gewählten Temperatur von Schritt (i) entweder bereits depolymerisiert vorliegt oder in Form der oben beschriebenen Vormischung vorhanden ist, mit einem Derivatisierungsreagenz zu einem Polysaccharidderivat umgesetzt werden. Durch entsprechende Temperaturführung ist es in diesem Schritt ebenfalls möglich, den Polymerisations-
- 15 grad DP im gewünschten Maß abzusenken. Demzufolge kann in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) in Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur gezielt auf den Polymerisationsgrad Einfluß genommen werden.

- Damit erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren durch Einwirken einer Peroxoverbindung auf ein Polysaccharid den steuerbaren Abbau des Makromoleküls vor und/oder
- 20 während einer gewünschten Derivatisierungsreaktion. Die Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt vor allem darin, daß das Verfahren in Schritt (i) unterbrochen werden kann und eine stabile Vormischung von Polysaccharid(en) und Peroxid(en) erhalten wird. Diese Vormischung kann auch unmittelbar ohne Unterbre-
- 25 chung des Verfahrens und ohne Isolierung der Vormischung weiterverarbeitet werden, wodurch bei entsprechender Temperatureinstellung, zum Beispiel unter Trocknen der Vormischung, ein depolymerisiertes Polysaccharid oder -derivat erhalten wird. Demzufolge ist es möglich, den Polymerisationsgrad in einem der beiden Verfahrensschritte (i) oder (ii) oder in beiden gezielt abzusenken. Demgegenüber mußte bisher
- 30 im Stand der Technik eine spezielle Vorbehandlung auf einen niedrigen Polymerisationsgrad erfolgen, um eine anschließende Weiterverarbeitung, wie beispielsweise eine

Derivatisierung, zu gewährleisten. Es gelingt daher im Verfahren der Erfindung, Polysaccharide mit einem hohen Polymersiationsgrad DP direkt zu verwenden, ohne diese zuvor in einem gesonderten Verfahren einem DP-Abbau zu unterwerfen, d.h. das Polysaccharid wird ohne ein vorgeschaltetes übliches Absenken des Polymerisationsgrades DP eingesetzt. Auch müssen spezielle Bedingungen in wäßriger Lösung, wie eine bestimmte Zugabereihenfolge von Polysaccharid und Peroxidverbindung nicht eingehalten werden. Die Reaktionsgleichung stellt sich für die Depolymerisation beispielsweise bei der Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff und Percarbamid wie folgt dar:



Im erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Vielzahl von Polysacchariden eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Polysaccharide, die ein Polyhexosegerüst aufweisen, d.h. ein Gerüst, dessen Monomere C₆-Saccharide sind. Hierzu zählen die Biopolymere Stärke, Cellulose, Inulin, Chitin und Alginsäure, wovon Cellulose und Stärke bevorzugt sind. Die erwähnten Polysaccharide enthalten jeweils nur eine Art von Baustein - wenn auch gegebenenfalls in wechselnder glykosidischer Verknüpfung - und sind darum den Homoglykanen zuzurechnen. Erfindungsgemäß ebenfalls einsetzbare Polysaccharide sind daneben Heteroglykane aus verschiedenen Monomereinheiten. Zu den bevorzugten Heteroglykanen zählen die Galaktomannane, wovon Guargummi besonders bevorzugt ist.

Vorzugsweise sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Polysaccharide proteinfrei sein, damit keine unerwünschten Nebenreaktionen bei der Derivatisierung eintreten. Da die meisten Polysaccharide hygroskopisch sind und während der Lagerung bei

Umgebungsbedingungen Wasser aufnehmen, sind entsprechende Trocknungsschritte vor der Weiterverarbeitung je nach der weiteren Umsetzung empfehlenswert.

Im Rahmen der Erfindung kann das Derivatisierungsreagenz beispielsweise aus der
5 aus Harnstoff, Methylchlorid, Ethylchlorid, Chloressigsäure, Ethylenoxid, Propylen-
oxid, 1,2-Butylenoxid, Acrylnitril (Cyanethylierung), Essigsäureanhydrid, Propansäure-
anhydrid, Butansäureanhydrid, Isobutansäureanhydrid, Acetylchloriden höherer
Fettsäuren, Phthalsäureanhydrid, Lactonen, wie Caprolacton, N,N-Bis-
(trimethylsilyl)-acetamid, Hexamethyldisilazan, N,N-Bis-(trimethylsilyl)-carbammat,
10 N,N-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff, Schwefelkohlenstoff und deren Mischungen beste-
henden Gruppe ausgewählt werden. Das Derivatisierungsreagenz ist unter Ausschluß
einer Veretherung von Cellulose nicht auf die zuvor genannten beschränkt, vielmehr
sind dem Fachmann weitere Reagenzien zur Derivatisierung von Polysacchariden ge-
läufig.

15

Als Peroxokomponenten für das erfindungsgemäße Verfahren kommen in Betracht
Percarbamid, das in Ammoniak und Wasser optimale Löslichkeit zeigt, Wasserstoff-
peroxid, das beispielsweise mit Harnstoff Percarbamid bildet, anorganische Wasser-
stoffperoxidaddukte, wie Percarbonate und/oder Perborate, oder deren Mischungen.
20 Bevorzugt entfallen auf 1 Masse-Teil Polysaccharid etwa 0,005 bis 0,05 Masse-Teile,
insbesondere etwa 0,01 bis 0,03 Masse-Teile Peroxoverbindung.

Es hat sich gezeigt, daß es von Vorteil ist, wenn das Polysaccharid mit einer wäßrigen
oder ammoniakalischen wäßrigen Lösung des Derivatisierungsreagenzes und/oder der
25 Peroxoverbindung unter Quellung vorbehandelt wird. In einer insbesondere bevor-
zugten erfindungsgemäßen Variante kann beispielsweise sogenannte never-dried pulp
(die als solches niemals trocken war), d.h. frisch aufgeschlossener Zellstoff vor dem
Abpressen und/oder vor der Trocknung, mit (einer) Peroxoverbindung(en) und/oder
(einem) Derivatisierungsreagenz(ien) vorbehandelt werden. Das erhaltene vorbehan-
30 delte Polysaccharid wird daraufhin entweder schonend getrocknet, das Wasser abge-

preßt oder durch Destillation entfernt oder das erhaltene Polysaccharid wird unmittelbar ohne weitere Aufarbeitung in Schritt (i) weiterverarbeitet.

Alternativ kann das Derivatisierungsreagenz bereits in Schritt (i) zugegeben werden,
5 was je nach der gewünschten Verfahrensführung und dem gewünschten Derivatisierungsprodukt vorteilhaft sein kann.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung können das Derivatisierungsreagenz und/oder die Peroxoverbindung als Feststoffe eingesetzt werden. Das
10 Polysaccharid wird dann mit einer vorbestimmten Menge Peroxoverbindung und gegebenenfalls dem gewünschten Derivatisierungsreagenz trocken vermisch. Zusätzlich kann durch jede bekannte Mischungsvorrichtung ein inniges Durchmischen der Zusammensetzung erfolgen, wonach sich unmittelbar eine entsprechende Derivatisierungsreaktion des Polysaccharids anschließen kann.

15

Das Vermischen nach Schritt (i) kann vorzugsweise in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden. Anschließend kann das flüssige Ammoniak durch Einleiten von Stickstoffgas oder durch eine sogenannte Ammoniakexplosion entfernt werden. Bei der Ammoniakexplosion wird vorzugsweise in einer Druckeinrichtung mit dem flüssigen
20 Ammoniak in Kontakt gebracht, und die Mischung durch Überführen in einen Explosionsraum mit gegenüber der Druckeinrichtung größerem Volumen entspannt. Hierbei wird das dem System Polysaccharid/Peroxoverbindung/ggf. Derivatisierungsreagenz/flüssiges Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Senken des Drucks um mindestens 5 bar explosionsartig vergrößert. Wenn hier von "explosionsartig"
25 gesprochen wird, dann ist dieser Begriff so auszulegen, daß die explosionsartige Volumenvergrößerung innerhalb einer Zeit von weniger als etwa einer Sekunde, insbesondere weniger als 0,5 Sekunden durchgeführt wird. Die Temperatur wird vorzugsweise auf etwa 25 bis 85°C eingestellt. Die Kontaktzeit des flüssigen Ammoniaks mit den weiteren Ausgangsmaterialien innerhalb des Druckgefäßes beträgt in der Regel
30 etwa 20 min.

Vorzugsweise entfallen auf 1 Masse-Teil Polysaccharid mindestens etwa 0,5 Masse-
Teile, bevorzugt mindestens etwa 1 Masse-Teil, insbesondere etwa 2 bis 10 Masse-
Teile flüssiges Ammoniak. Durch die Einwirkung des Ammoniaks erfolgt eine zumin-
5 dest partielle Quellung des Polysaccharids.

Ein besonders bevorzugtes Ausgangsmaterial für die Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens sind Chemiezellstoffe. Es kann beispielsweise von einem Cellulo-
seausgangsmaterial in Form von Platten, Rollen, Ballen oder Blättern ausgegangen
10 werden, welches als kompakter Chemiezellstoff eine Dichte von etwa 0,6 bis 0,8
g/cm³ besitzt. Die erfindungsgemäß eingesetzte Cellulose liegt vorzugsweise chemisch
rein vor. Sie enthält bevorzugt weniger als 18 Masse-%, insbesondere weniger als 9
Masse-%, Fremdstoffe. Bevorzugt hat das Celluloseausgangsmaterial einen Wasserge-
halt von weniger als etwa 12 Masse-%, insbesondere weniger als etwa 9 Masse-%. Da
15 Cellulose in gewissem Umfang hygroskopisch ist und während der Lagerung bei Um-
gebungsbedingungen Wasser aufnimmt, kann es zur Einhaltung eines niedrigen Was-
ser- oder Feuchtigkeitsgehalts notwendig sein, die Cellulose geeigneten Trocknungs-
schritten zu unterziehen.

20 Die im Rahmen der Erfindung in Schritt (ii) eingesetzten Derivatisierungsreaktionen,
beispielsweise für Cellulose, sind insbesondere die Acylierung, z.B. Acetylierung,
Silylierung, Xanthogenierung bzw. Herstellung von Carbamaten und Alkylierung
durch Veretherung mit Alkylhalogeniden, Epoxyverbindungen, ungesättigten organi-
schen Verbindungen (Michaeladdition) und dergleichen zu nennen. Diese Aufzählung
25 von Derivatisierungsverfahren ist nicht beschränkend, jedoch sind Celluloseether von
der erfindungsgemäßen Lehre ausgeschlossen. Das hergestellte Cellulosederivat weist
vorzugsweise einen Substitutionsgrad im Bereich von etwa 0,01 bis 3,0 auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Cellulosederivat Cellulose-
30 carbamat hergestellt. Vorzugsweise werden auf 10 Masse-Teile Cellulose mindestens
etwa 2 Masse-Teile Harnstoff eingesetzt. Hierfür wird auf eine Reaktionstemperatur

zwischen etwa 110 und 150°C, insbesondere eine Temperatur von größer als etwa 130°C, erhitzt. Die notwendige Reaktionszeit beträgt üblicherweise eine Stunde bis mehrere Stunden. Die Reaktion wird bevorzugt unterhalb von Atmosphärendruck durchgeführt. Das Erhitzen kann trocken erfolgen oder alternativ in einem inerten flüssigen organischen Reaktionsträger. Als organische Reaktionsträger sind lineare verzweigte Alkane und/oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffe, jeweils eines Siedepunktes von 100 bis 185°C bei Atmosphärendruck und/oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin oder Dekahydronaphthalin eines Siedepunktes von mehr als 185°C geeignet. Als inerte flüssiger Reaktionsträger ist Xylol besonders geeignet. In anderen bevorzugten Ausführungsformen wird zur Cellulosecarbamat Herstellung in einem mit Wasser mischbaren polaren organischen Lösungsmittel eines Siedepunktes von etwa 110 bis 185°C, insbesondere mehr als etwa 130°C, suspendiert und anschließend umgesetzt.

Als organisches Lösemittel sind N-Methylpyrrolidon und/oder Cellosolve geeignet.

Das Erhitzen und die Reaktion zwischen Cellulose und Harnstoff werden vorzugsweise unter Sieden des inerten organischen Reaktionsträgers oder unter Durchleiten eines inerten gasförmigen Mediums, vorzugsweise bei einem Druck unterhalb des Atmosphärendrucks durchgeführt, wobei das gebildete NH_3 zusammen mit dem aus dem Aktivierungsschritt verbliebenen NH_3 rasch aus dem Reaktor abgezogen wird.

Weitere Derivatisierungsreaktionen von Polysacchariden sowie die geeigneten Umsetzungsbedingungen sind allgemeines Wissen des Fachmanns. Es versteht sich von selbst, daß bei allen Polysacchariden im Prinzip die gleichen Derivatisierungen bzw. Substitutionsreaktionen wie in der Cellulose-Chemie durchgeführt werden können, so daß die Cellulose als ein repräsentatives Beispiel herangezogen werden kann.

Die Derivatisierungsreaktionen können durch trockenes Erhitzen oder in einem inerten flüssigen organischen Reaktionsträger erfolgen. Nach der Umsetzung werden der inerte organische Reaktionsträger und gegebenenfalls unumgesetztes Derivatisierungs-

reagenz vom erhaltenen Polysaccharidderivat entfernt. Der inerte organische Reaktionsträger kann beispielsweise zunächst weitgehend mechanisch abgetrennt werden, der Rückstand mit einem wäßrigen Medium vermischt und der restliche organische Reaktionsträger mit einem Teil des wäßrigen Mediums durch Azeotropdestillation entfernt werden. Der inerte organische Reaktionsträger kann entsprechend bekannter Verfahren, wenn gewünscht, wiedergewonnen und in das Verfahren rückgeführt werden. Nicht umgesetztes Derivatisierungsreagenz kann beispielsweise auch durch Abfiltrieren entfernt werden.

- 10 Beispielhaft soll nachfolgend die Aufarbeitung eines Polysaccharidderivats anhand von Cellulosecarbamat im einzelnen beschrieben werden:

Nach erfolgter Umsetzung zu Cellulosecarbamat werden der vorhandene inerte organische Reaktionsträger und gegebenenfalls unumgesetzter Harnstoff aus dem erhaltenen Cellulosecarbamat entfernt. Der inerte organische Reaktionsträger wird vorzugsweise dadurch entfernt, daß er zunächst weitgehend mechanisch abgetrennt wird, der Rückstand mit einem wäßrigen Medium vermischt und der restliche organische Reaktionsträger mit einem Teil des wäßrigen Mediums durch Azeotropdestillation entfernt wird. Die den unumgesetzten Harnstoff enthaltende wäßrige Lösung wird vom Cellulosecarbamat durch Abfiltrieren entfernt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der inerte organische Reaktionsträger dadurch entfernt, daß er zunächst weitgehend mechanisch abgetrennt wird und der Rückstand mit einem niederen Alkohol, z.B. einem C₁-C₄-Alkohol, gewaschen wird. Der niedere Alkohol ist vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder ein Gemisch hieraus. Sowohl der inerte organische Reaktionsträger als auch gegebenenfalls unumgesetzter Harnstoff lösen sich in dem niederen Alkohol sehr gut. Die aus Alkohol, inertem organischem Reaktionsträger und gegebenenfalls Harnstoff bestehende Waschlösung wird vorzugsweise aufgearbeitet, indem man den niederen Alkohol vom inerten organischen Reaktionsträger aus der Waschlösung abdestilliert, kondensiert und zur erneuten Entfernung des Reaktionsträgers einsetzt und

den gewonnenen inerten organischen Reaktionsträger ebenfalls zurückführt. Der gegebenenfalls vorhandene Harnstoff ist im inerten organischen Reaktionsträger unlöslich und fällt aus. Er kann, z.B. durch Filtration, leicht entfernt werden. Der abfiltrierte Harnstoff kann ebenfalls in das Verfahren zurückgeführt werden.

5

Vorteilhafter Weise können bei der Herstellung bzw. Aufarbeitung dieses Cellulosederivats Ammoniak, inerte organische Reaktionsträger, niedere Alkohole und Derivatisierungsreagenzien, wie Harnstoff, im Kreislauf geführt werden.

- 10 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann zur Gewinnung von reinem Cellulosecarbamat das erhaltene Umsetzungsprodukt in einer inerten Flüssigkeit, insbesondere Xylol und/oder Toluol, suspendiert werden, um unumgesetzten Harnstoff zu lösen, und anschließend die Suspension zur Entfernung des Harnstoffs filtriert werden. Zur Filtration wird bevorzugt eine Siebbandpresse eingesetzt, wobei vorzugsweise ein Teil der inerten Flüssigkeit vor der Filtration mittels einer Entwässerungstrommel entfernt wird. Vorzugsweise wird die eingesetzte inerte Flüssigkeit heiß entfernt und in das Gesamtsystem heiß rückgeführt.

- 20 Das erhaltene Cellulosecarbamat kann beispielsweise in einem Schnecken- oder Trommeltrockner getrocknet und aufbewahrt oder aber unmittelbar in Alkali aufgelöst werden.

- Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beiliegenden Figur 1 erläutert. Hier ist mittels eines Ablaufdiagramms eine mögliche Ausführungsform der Erfindung mit den erfindungsgemäßen Varianten nach Schritt (i) und Schritt (ii) dargestellt, wobei das verwendete Polysaccharid in diesem Fall Cellulose ist.

- 30 Das Celluloseausgangsmaterial wird zunächst durch Mahlung zerkleinert und anschließend mit einer Peroxoverbindung unter Vermischen ohne Einsatz von Wasser als Lösungsmittel imprägniert (Schritt (i)). Das erhaltene Gemisch ist nach erfolgter schonender Trocknung lagerungsfähig und kann zu einem späteren Zeitpunkt weiter-

verarbeitet werden. Die darauffolgende Umsetzung mit einem beliebigen Derivatisierungsreagenz zu einem Cellulosederivat wird unter Absenken des Polymerisationsgrades bei entsprechend erhöhter Temperatur durchgeführt.

- 5 Alternativ kann die erhaltene Vormischung aus Cellulose und Peroxoverbindung, gegebenenfalls nach einem schonenden Trocknen und Lagern, unter entsprechend erhöhter Temperatur getrocknet werden, um ein Absenken des Polymerisationsgrades im gewünschten Ausmaß zu erzielen. Daraufhin wird die Mischung entweder unmittelbar im Anschluß oder zu einem späteren Zeitpunkt mit einem Derivatisierungsreagenz umgesetzt, um in Abhängigkeit von der eingesetzten Temperatur das Cellulose-
10 derivat mit dem gewünschten Polymerisationsgrad zu erhalten (Schritt (ii)).

Die Erfindung zeichnet sich durch eine Reihe an Vorteilen aus: Die gezielte Einstellung des DP bei handelsüblichen Polysacchariden in den beim jeweiligen Polysaccharid-
15 riddervat angestrebten DP-Bereich unter Verwendung von wenigen Masse-% einer Peroxoverbindung stellt gegenüber den eingeführten, im großtechnischen Maßstab angewandten Verfahren einen beträchtlichen Vorteil dar, da ohne spezielle Vorbehandlung direkt das Polysaccharidderivat erhalten wird.

- 20 Es fallen im wesentlichen keine Nebenprodukte, wie Salze, an, die abgetrennt und gesondert entsorgt werden müssen. Beispielsweise fallen bei Verwendung von Percarbamid 1 bis 3 % Harnstoff als Nebenprodukt an, was beim Carbatmatverfahren jedoch nicht stört.

- 25 Es ist ferner von Vorteil, daß die Vormischung in der Regel ohne Einsatz von Lösungsmittel, insbesondere ohne Wasser, hergestellt werden kann, wobei gegebenenfalls auch das Derivatisierungsreagenz bzw. die Peroxoverbindung als Feststoffe eingesetzt werden können. Hierdurch entfallen Probleme aufgrund von ablaufenden Nebenreaktionen, Löslichkeitsprobleme in verschiedenen Lösungsmitteln, ein Austausch
30 von verschiedenen Lösungsmitteln, Auskristallisieren der Derivatisierungsreagentien und dergleichen. Jedoch ist man in Schritt (ii) nicht auf die Umsetzung der Feststoffe

beschränkt, sondern kann auch auf entsprechende Lösungsmittel zurückgreifen. Zudem sind durch die einfache Verfahrensweise der Erfindung komplizierte vorgeschaltete Aktivierungsschritte oder Behandlungsverfahren nicht notwendig. Die Depolymerisationsreaktion verläuft rasch und selektiv, so daß die Vermischung (Imprägnierung) und die Umsetzung zum Polysaccharidderivat parallel geführt werden können. Das mit der Peroxoverbindung imprägnierte Polysaccharid läßt sich schonend trocknen. Damit kann man das imprägnierte und getrocknete Polysaccharid in Form einer reaktiven Vormischung lagern und transportieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ferner eine große Bandbreite an Varianten, so daß das Polysaccharid der imprägnierten Mischung aus Polysaccharid und Peroxoverbindung mit einem beliebigen Derivatisierungsreagenz umgesetzt werden und entweder vor und/oder während der Umsetzung eine gezielte Einstellung des Polymerisationsgrades erfolgen kann, wobei Celluloseether jedoch ausgeschlossen sind. Darüber hinaus ist es möglich den Polymerisationsgrad in einer der beiden Verfahrensschritte oder in beiden gezielt abzusenken. Es sind demnach von besagter Ausnahme abgesehen keine Beschränkungen, weder hinsichtlich der Auswahl des Polysaccharids noch dessen gewünschter Derivatisierung, notwendig, um einen gewünschten Polymerisationsgrad DP zu erreichen. Erfindungsgemäß werden somit Polysaccharidderivate in einem einfachen, sehr wirtschaftlichen Verfahren in einer Qualität zur Verfügung gestellt, die bisher nur durch gesonderte Vorbehandlungen der Ausgangsmaterialien, d.h. vorheriges Absenken des Polymerisationsgrades, oder unter Einsatz bestimmter Lösungsmittel bei vorgegebener Zugabereihenfolge der Reagentien, erreicht werden konnten.

25

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von verschiedenen Beispielen noch näher erläutert werden:

30

Ausführungsbeispiel 1:**(Vergleichsbeispiel ohne Depolymerisation)****a) Imprägnierung des Zellstoffs in wäßriger Lösung ohne Percarbamid-Beimischung**

5

Eine Lösung von 120 g Harnstoff in 1l Wasser wird auf 60°C erwärmt. In diese Lösung gibt man 80 g gemahlenen Zellstoff (DP=1050, Feuchte ≈ 5%) und rührt die Zellstoffsuspension ½ Stunde lang bei 60°C und eine weitere ½ Stunde bei abgeschalteter Heizung. Der Zellstoff wird in einer Porzellanfilternutsche auf ein Gewicht
10 von 280 g abgepreßt, grob zerkleinert und anschließend im Trockenschrank bei 40°C etwa 48 Stunden lang getrocknet. Hierbei wurden 103 g des imprägnierten Zellstoffs erhalten.

b) Umsetzung zum Cellulosecarbamat

15

Die Umsetzung der Mischung erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Die Zellstoffsuspension wird 3 Stunden bei 136°C unter Rühren am Rückfluß erhitzt.

Analysenverfahren:

20

Bestimmung des Filterwertes:

Der Filterwert (clogging number) wird definiert in: H. Sithola, *Paperi ja Puu* 44 (1962), No.5, p. 295-300. Die Filterwerte wurden mit einem temperierbaren Filtriergerät (nach ZELLCHEMING-Merkblatt III/4/66) mit reduzierter Filtrierfläche (4 cm²)
25 bestimmt. Das Filtergewebe war Polynova (Qualität 2843 PP, VERSEIDAG-TECHFAB GmbH). Der Filterwert wurde bezüglich der Viskosität nach der folgenden Beziehung korrigiert:

30

$$FW_{\text{corr}} = FW_{\text{gemessen}} \times A[\text{cm}^2]/(KF[\text{s}]^{0.4})$$

wobei A die Filterfläche und KF die Kugelfallviskosität ist. Der Filterwert dient zur Beurteilung der Qualität der natronalkalischen Cellulosecarbamatlösung. Je kleiner der Filterwert, desto besser ist die Filtrierbarkeit der Lösung.

5	Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	878
		Substitutionsgrad DS (IR):	0,15
		Filterwert:	> 50000 (nicht exakt meßbar)

10 **Ausführungsbeispiel 2:**

a) Imprägnierung des Zellstoffs in wäßriger Lösung

Eine Lösung von 120 g Harnstoff in 1 l Wasser wird auf 60°C erwärmt. In diese Lösung gibt man 100 g gemahlenen Zellstoff (DP=1050, Feuchte \approx 5%) und rührt die Zellstoffsuspension $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 60°C und eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde bei abgeschalteter Heizung. Wenn die Mischung unter 40°C abgekühlt ist, gibt man eine Lösung von 10 g Percarbamid in 50 ml Wasser zu und rührt nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde. Der Zellstoff wird in einer Porzellanfilternutsche auf ein Gewicht von 350 g abgepreßt, grob zerkleinert und anschließend im Trockenschrank bei 40°C etwa 48 Stunden lang getrocknet. Hierbei wurden 135 g des imprägnierten Zellstoffs erhalten.

b) Umsetzung zum Cellulosecarbamat

50 g des imprägnierten Zellstoffs werden in 1 l Xylol suspendiert und unter Rückfluß am Wasserabscheider $\frac{1}{2}$ Stunde auf 138°C (Siedetemperatur) erhitzt, wobei insgesamt 3,6 ml Wasser überdestilliert werden. Anschließend wird bei 136°C weitere 3 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückfluß gerührt. Wenn das Gemisch abgekühlt ist, wird das Cellulosecarbamat über eine Porzellanfilternutsche abgesaugt, mit 400 ml Methanol, mit 1,5 l heißem Wasser und schließlich nochmals mit 400 ml Methanol gewaschen. Das Pro-

dukt wird im Trockenschrank bei 60°C 4 Stunden lang getrocknet. Es ist in 8%iger Natronlauge klar löslich.

Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	345
	Substitutionsgrad DS (IR):	0,15
	Filterwert:	874

Ausführungsbeispiel 3:

10 a) Imprägnierung des Zellstoffs in flüssigem Ammoniak

In einem mit Magnetrührer ausgestatteten Autoklaven werden bei Raumtemperatur 28,2 g Harnstoff und 2,3 g Percarbamid in 320 g flüssigem Ammoniak gelöst. In einem zweiten Druckbehälter, der auf etwa 10°C gekühlt wird, werden 80 g gemahlener Zellstoff (DP=1050, Feuchte ≈ 5%) vorgelegt. Die ammoniakalische Lösung wird in den Autoklaven, der den Zellstoff enthält, überführt. Die Temperatur in diesem Behälter wird nun auf etwa 50°C erhöht, so daß der Druck auf 20 bar ansteigt. Durch Öffnen eines Kugelventils erfolgt nun eine schlagartige Entspannung des Druckbehälters, wodurch das gasförmige Ammoniak und der imprägnierte Zellstoff in einen Entspannungsbehälter entweichen.

b) Umsetzung zum Cellulosecarbamat

Die Umsetzung des imprägnierten Zellstoffs erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	364
	Substitutionsgrad DS (IR):	0,22
	Filterwert:	680

Ausführungsbeispiel 4:**a) Imprägnierung des Zellstoffs in wäßrig ammoniakalischer Lösung**

- 5 In einer Glasflasche werden 50 g gemahlener Zellstoff (DP=1050, Feuchte \approx 5%) und 74 g Harnstoff mit 400 g 25%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt und 3 Stunden intensiv durchmischt. Zu der Zellstoffsuspension gibt man eine Lösung von 5,8 g Percarbamid in 20 ml Wasser und durchmischt weitere 30 Minuten. Anschließend wird der Zellstoff in einer Porzellanfilternutsche filtriert und auf ein Gewicht von 180 g
10 abgepreßt. Der Filterkuchen wird grob zerkleinert und im Trockenschrank bei 40°C etwa 48 Stunden lang getrocknet.

b) Umsetzung zum Cellulosecarbamat

- 15 Die Umsetzung des imprägnierten Zellstoffs erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

20	Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	354
		Substitutionsgrad DS (IR):	0,19
		Filterwert:	940

Ausführungsbeispiel 5:

- Es werden 55 g einer Mischung von Harnstoff und Zellstoff, ausgehend von Blättern
25 (Weyerhäuser, DP 1050), mit einer Schlagmühle zusammen mit pulverisiertem Harnstoff (26 Massen-%) zerkleinert. Die Mischung wird mit 0,82 g Percarbamid versetzt und in einer Flasche auf der Rollbank innig durchmischt. Die Mischung wird zur Herstellung von Cellulosecarbamat in siedendem Xylol für 4 ½ Stunden bei 136°C mit innigem Rühren erhitzt. Das so hergestellte Cellulosecarbamat wird bei -7°C in wäß-
30 riger Natronlauge gelöst (Zusammensetzung der Lösung: 5,1 Massen-% Cellulosecarbamat, 8,5 Massen-% NaOH, 1,7 Massen-% Harnstoff und 84,7 Massen-% Wasser).

Die Lösung wird bei 5°C filtriert.

Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	348
	Filterwert:	600

5

Ausführungsbeispiel 6:

Es wird analog zu Beispiel 5 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß das Reaktionsgemisch 0,01 mol Magnesiumacetat-Tetrahydrat je mol Harnstoff enthält und die Reaktionsdauer 3 ½ Stunden ist.

10

Analysedaten:	Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	353
	Filterwert:	530

15 **Ausführungsbeispiel 7:**

Eine vorgefertigte Mischung aus 1000g (5,8mol) gemahlenem Zellstoff (Weyerhäuser, DP 1050, Feuchte 6%, Pulver < 0,4mm) und 349g (5,8mol) pulverisiertem Harnstoff wird in einem 25 Liter-Reaktor mit 20l Xylol unter Rühren suspendiert. Dieser Suspension wird unter intensiven Rühren 35g (0,37 mol) gepulvertes Percarbamid zuge-
setzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb 1 ½ Stunden auf Siedetemperatur aufgeheizt. Dabei werden ca. 60 ml Wasser als Azeotrop abdestilliert und in einem Wasserabscheider aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wird dann 4 ½ Stunden bei Siedetemperatur gerührt, wobei
sich im Reaktionsgemisch eine Temperatur von ca. 139°C einstellt.

20

25

Das entstehende Ammoniak-Gas wird mit einem schwachen Stickstoffstrom in einen Abgaswäscher überführt und in Wasser absorbiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abfiltriert mit 6 l Methanol, danach mit 30l heißem
(60°C) Wasser und weiteren 30l kaltem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird auf
ein Gewicht von ca. 2,5kg abgepresst. Nach Trocknung im Umlufttrockenschrank 24

30

stunden bei 80°C werden 980g Cellulosecarbammat (Restfeuchte 3,5 %) erhalten.

Das so hergestellte Cellulosecarbammat wird bei -7°C in wäßriger Natronlauge gelöst
(Zusammensetzung der Lösung: 6 Massen-% Cellulosecarbammat, 8 Massen-% NaOH,
5 1,7 Massen-% Harnstoff und 84,3 Massen-% Wasser). Die Lösung wird bei 5°C fil-
triert.

10	Analysedaten:	Substitutionsgrad (FTIR)	0,23
		Polymerisationsgrad (Cuoxam-DP):	260
		Filterwert:	880

* * *

Patentansprüche

1. Verfahren zur gezielten Depolymerisation von Polysacchariden oder -derivaten bei erhöhter Temperatur mit den Schritten:
 - (i) Vermischen mindestens eines Polysaccharids mit einer vorbestimmten Menge mindestens einer Peroxoverbindung,
 - (ii) gegebenenfalls Umsetzen des Polysaccharids der Mischung mit einem Derivatisierungsreagenz zu einem Polysaccharidderivat,wobei in Abhängigkeit von der in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) gezielt eingestellten, erhöhten Temperatur ein vorbestimmtes Absenken des Polymerisationsgrades DP erfolgt und im Falle der Herstellung von Polyethern diejenigen ausgeschlossen werden, die mit mehr als 0,01 2-Propenylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid vor Schritt (i) zerkleinert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Schritt (i) erhaltene Mischung schonend getrocknet oder einem Trocknen unter gezieltem Absenken des Polymerisationsgrades DP unterzogen wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ein Polyhexosegerüst aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid Cellulose, Galaktomannan, Stärke oder Chitin eingesetzt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivatisierungsreagenz aus der aus Harnstoff, Methylchlorid, Ethylchlorid, Chloressigsäure, Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Acrylnitril, Essigsäureanhydrid, Propansäureanhydrid, Butansäureanhydrid, Isobutansäureanhydrid, Acetylchloriden höherer Fettsäuren, Phthalsäureanhydrid, Lactonen, wie Caprolacton, N,N-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid, Hexamethyldisilazan, N,N-Bis-(trimethylsilyl)-carbamate, N,N-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff, Schwefelkohlenstoff und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxoverbindung aus der aus Percarbamid, Wasserstoffperoxid, einem anorganischen Wasserstoffperoxidaddukt oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Wasserstoffperoxidaddukt eine Percarbonat- und/oder Perborat-Verbindung eingesetzt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein hergestelltes Cellulosederivat einen Substitutionsgrad im Bereich von etwa 0,01 bis 3,0 aufweist.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein hergestellter Celluloseether einen Substitutionsgrad im Bereich von etwa 0,6 bis 1,3, insbesondere 0,7 bis 1,1, aufweist.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein hergestellter Celluloseester einen Substitutionsgrad im Bereich von etwa 0,01 bis 3,0, vorzugsweise 2,0 bis 2,9, insbesondere 2,2 bis 2,7 aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid mit einer wäßrigen oder ammoniakalischen wäßrigen Lösung des Derivatisierungsreagenzes und/oder der Peroxoverbindung unter Quellung vorbehandelt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sogenannte never-dried pulp mit (einer) Peroxoverbindung(en) und/oder (einem) Derivatisierungsreagenz(ien) vorbehandelt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene vorbehandelte Polysaccharid entweder schonend getrocknet, das Wasser abgepreßt oder durch Destillation entfernt oder das erhaltene Polysaccharid unmittelbar in Schritt (i) weiterverarbeitet wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivatisierungsreagenz bereits in Schritt (i) zugegeben wird.
16. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivatisierungsreagenz und/oder die Peroxoverbindung als Feststoffe eingesetzt werden.
17. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Schritt (i) innig durchmischt wird.
18. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Schritt (i) unter innigem Durchmischen vermahlen wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen nach Schritt (i) in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Ammoniak durch Einleiten von Stickstoffgas entfernt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Ammoniak durch eine Ammoniakexplosion entfernt wird, wobei das dem System Polysaccharid/Peroxoverbindung/ggf. Derivatisierungsreagenz/flüssiges Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Senken des Drucks um mindestens 5 bar explosionsartig vergrößert wird.
22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Masse-Teil Polysaccharid mindestens etwa 0,5 Masse-Teile, bevorzugt mindestens etwa 1 Masse-Teil, insbesondere etwa 2 bis 10 Masse-Teile flüssiges Ammoniak eingesetzt werden.
23. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ohne ein vorgeschaltetes übliches Absenken des Polymerisationsgrades DP eingesetzt wird.
24. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erwünschte Polymerisationsgrad DP des Polysaccharidderivats durch die Menge an eingesetzter Peroxoverbindung eingestellt wird.
25. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid Cellulose und als Derivatisierungsreagenz Harnstoff eingesetzt werden, wodurch Cellulosecarbamat erhalten wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose in Form von Platten, Rollen, Ballen oder Blättern eingesetzt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose als kompakter Chemiezellstoff einer Dichte von 0,6 bis 0,8 g/cm³ eingesetzt wird.
28. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose einen Wassergehalt von weniger als etwa 12 Masse-%, insbesondere weniger als etwa 9 Masse-%, aufweist und weniger als 18 Masse-% Fremdstoffe enthält.
29. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß auf 10 Masse-Teile Cellulose mindestens etwa 2 Masse-Teile Harnstoff eingesetzt werden.
30. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Cellulosecarbamat nach Schritt (ii) auf eine Reaktionstemperatur von etwa 110 bis 150°C, insbesondere eine Temperatur von größer als etwa 130°C, erhitzt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unterhalb von Atmosphärendruck durchgeführt wird.
32. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zum Cellulosecarbamat in einem inerten flüssigen organischen Reaktionsträger, ausgewählt aus einem linearen oder verzweigten Alkan und/oder einem alkylaromatischen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von etwa 100 bis 185°C bei Atmosphärendruck und/oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin oder Dekahydronaphthalin mit einem Siedepunkt über 185°C, durchgeführt wird.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß als inerter Reaktionsträger Xylol eingesetzt wird.
34. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zum Cellulosecarbamat in einem mit Wasser mischbaren, polaren organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von etwa 110 bis 185°C, insbesondere über etwa 130°C, durchgeführt wird.
35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon und/oder Cellosolve ist.
36. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 32 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte organische Reaktionsträger dadurch entfernt wird, daß er zunächst weitgehend mechanisch abgetrennt, der Rückstand mit einem wäßrigen Medium vermischt und der organische Reaktionsträger mit einem Teil des wäßrigen Mediums azeotrop entfernt wird.
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte organische Reaktionsträger dadurch entfernt wird, daß er zunächst weitgehend mechanisch abgetrennt und der Rückstand mit einem niederen Alkohol gewaschen wird.
38. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 25 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung von Cellulosecarbamat das erhaltene Umsetzungsprodukt in einer inerten Flüssigkeit, insbesondere Xylol und/oder Toluol, suspendiert wird, um unumgesetzten Harnstoff zu lösen, und anschließend die Suspension zur Entfernung des Harnstoffs filtriert wird.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß zur Filtration eine Siebbandpresse eingesetzt wird.

40. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der inerten Flüssigkeit vor der Filtration mittels einer Entwässerungstrommel entfernt wird.
41. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die inerte Flüssigkeit heiß entfernt und zugeführt wird.
42. Mischung, umfassend mindestens ein Polysaccharid und mindestens eine Peroxoverbindung, erhältlich unter Vermischen des/der Polysaccharids/e mit einer vorbestimmten Menge der Peroxoverbindung(en).
43. Mischung nach Anspruch 42, wobei zusätzlich ein Derivatisierungsreagenz enthalten ist.
44. Mischung nach Anspruch 42 oder 43, wobei das Polysaccharid Cellulose ist.

* * *

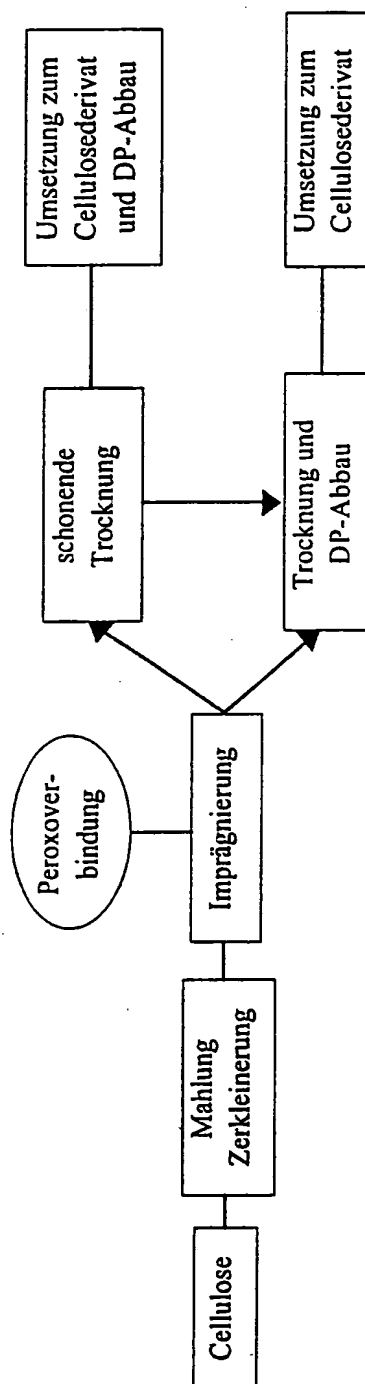


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/07240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B1/00 C08B31/00 C08B37/00 C08L1/00 C08K5/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 139 637 A (KALLE AG) 8 January 1969 (1969-01-08) claims 1-7; examples 1-3	1,3-5,7, 23,24,42
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 003 (C-086), 9 January 1982 (1982-01-09) & JP 56 129278 A (HOHNEN OIL CO LTD), 9 October 1981 (1981-10-09) abstract	1,5,7,8, 42
X	EP 0 049 009 A (CPC INTERNATIONAL INC ;CPC NEDERLAND BV (NL)) 7 April 1982 (1982-04-07) claims 1-6; example 2	1,5,7,8, 42
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2000

Date of mailing of the international search report

04/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent App. No.
PCT/EP 00/07240

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 634 480 A (PROCTER & GAMBLE) 18 January 1995 (1995-01-18) claim 1	42
X	EP 0 676 415 A (HOECHST AG) 11 October 1995 (1995-10-11) claims 1-24; examples 1-23	1,3-5,7, 8
X	DE 197 08 531 A (CLARIANT GMBH) 10 September 1998 (1998-09-10) cited in the application	1-6
A	examples 1,4	7-44
X	US 4 363 322 A (ANDERSSON BROR A E) 14 December 1982 (1982-12-14) column 9, line 41 - line 43	42,44
X	US 5 116 967 A (ROESSLER GERT ET AL) 26 May 1992 (1992-05-26) claims 1-8; examples 1-9	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/07240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1139637 A		BE 681669 A CH 461455 A DE 1543116 A FR 1481493 A LU 51202 A NL 6606972 A	28-11-1966 31-07-1969 17-08-1967 21-02-1968 30-11-1966
JP 56129278 A	09-10-1981	NONE	
EP 0049009 A	07-04-1982	NL 8005184 A AU 545821 B AU 7529481 A CA 1165059 A DE 3174400 D DK 402681 A,B, ES 505815 D ES 8206608 A FI 812819 A,B, JP 57080468 A KR 8801393 B NO 813054 A,B, NO 156313 B PH 17371 A	16-04-1982 01-08-1985 25-03-1982 10-04-1984 22-05-1986 18-03-1982 16-08-1982 16-11-1982 08-03-1982 20-05-1982 30-07-1988 18-03-1982 21-04-1987 06-08-1984
EP 0634480 A	18-01-1995	AT 196500 T AU 7360694 A DE 69329458 D JP 9500168 T WO 9502679 A	15-10-2000 13-02-1995 26-10-2000 07-01-1997 26-01-1995
EP 0676415 A	11-10-1995	DE 4411681 A CA 2146074 A DE 59506068 D FI 951572 A JP 8041101 A US 5708162 A	12-10-1995 06-10-1995 08-07-1999 06-10-1995 13-02-1996 13-01-1998
DE 19708531 A	10-09-1998	AU 5634698 A BR 9800814 A CN 1194987 A EP 0863158 A JP 10265502 A US 5994531 A	03-09-1998 11-04-2000 07-10-1998 09-09-1998 06-10-1998 30-11-1999
US 4363322 A	14-12-1982	SE 423311 B DE 2914386 A GB 2023430 A SE 7804195 A SE 7809038 A	03-05-1982 25-10-1979 03-01-1980 14-10-1979 29-02-1980
US 5116967 A	26-05-1992	DE 3917632 A AU 629345 B AU 5595890 A CA 2017725 A DE 59010731 D DK 400361 T EP 0400361 A FI 103798 B	06-12-1990 01-10-1992 06-12-1990 30-11-1990 14-08-1997 17-11-1997 05-12-1990 30-09-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Patent Application No.

PCT/EP 00/07240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5116967 A		JP 3037367 B	24-04-2000
		JP 3215501 A	20-09-1991

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern. nales A... chen

PCT/EP 00/07240

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B1/00 C08B31/00 C08B37/00 C08L1/00 C08K5/21

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 139 637 A (KALLE AG) 8. Januar 1969 (1969-01-08) Ansprüche 1-7; Beispiele 1-3	1,3-5,7, 23,24,42
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 003 (C-086), 9. Januar 1982 (1982-01-09) & JP 56 129278 A (HOHNEN OIL CO LTD), 9. Oktober 1981 (1981-10-09) Zusammenfassung	1,5,7,8, 42
X	EP 0 049 009 A (CPC INTERNATIONAL INC ;CPC NEDERLAND BV (NL)) 7. April 1982 (1982-04-07) Ansprüche 1-6; Beispiel 2	1,5,7,8, 42
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'G' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Anträge A. Flächen

PCT/EP 00/07240

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 634 480 A (PROCTER & GAMBLE) 18. Januar 1995 (1995-01-18) Anspruch 1	42
X	EP 0 676 415 A (HOECHST AG) 11. Oktober 1995 (1995-10-11) Ansprüche 1-24; Beispiele 1-23	1,3-5,7, 8
X	DE 197 08 531 A (CLARIANT GMBH) 10. September 1998 (1998-09-10) in der Anmeldung erwähnt	1-6
A	Beispiele 1,4	7-44
X	US 4 363 322 A (ANDERSSON BROR A E) 14. Dezember 1982 (1982-12-14) Spalte 9, Zeile 41 - Zeile 43	42,44
X	US 5 116 967 A (ROESSLER GERT ET AL) 26. Mai 1992 (1992-05-26) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-9	1-9

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Akk. Nr.

PCT/EP 00/07240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1139637 A		BE 681669 A	28-11-1966
		CH 461455 A	
		DE 1543116 A	31-07-1969
		FR 1481493 A	17-08-1967
		LU 51202 A	21-02-1968
		NL 6606972 A	30-11-1966
JP 56129278 A	09-10-1981	KEINE	
EP 0049009 A	07-04-1982	NL 8005184 A	16-04-1982
		AU 545821 B	01-08-1985
		AU 7529481 A	25-03-1982
		CA 1165059 A	10-04-1984
		DE 3174400 D	22-05-1986
		DK 402681 A, B,	18-03-1982
		ES 505815 D	16-08-1982
		ES 8206608 A	16-11-1982
		FI 812819 A, B,	08-03-1982
		JP 57080468 A	20-05-1982
		KR 8801393 B	30-07-1988
		NO 813054 A, B,	18-03-1982
		NO 156313 B	21-04-1987
		PH 17371 A	06-08-1984
EP 0634480 A	18-01-1995	AT 196500 T	15-10-2000
		AU 7360694 A	13-02-1995
		DE 69329458 D	26-10-2000
		JP 9500168 T	07-01-1997
		WO 9502679 A	26-01-1995
EP 0676415 A	11-10-1995	DE 4411681 A	12-10-1995
		CA 2146074 A	06-10-1995
		DE 59506068 D	08-07-1999
		FI 951572 A	06-10-1995
		JP 8041101 A	13-02-1996
		US 5708162 A	13-01-1998
DE 19708531 A	10-09-1998	AU 5634698 A	03-09-1998
		BR 9800814 A	11-04-2000
		CN 1194987 A	07-10-1998
		EP 0863158 A	09-09-1998
		JP 10265502 A	06-10-1998
		US 5994531 A	30-11-1999
US 4363322 A	14-12-1982	SE 423311 B	03-05-1982
		DE 2914386 A	25-10-1979
		GB 2023430 A	03-01-1980
		SE 7804195 A	14-10-1979
		SE 7809038 A	29-02-1980
US 5116967 A	26-05-1992	DE 3917632 A	06-12-1990
		AU 629345 B	01-10-1992
		AU 5595890 A	06-12-1990
		CA 2017725 A	30-11-1990
		DE 59010731 D	14-08-1997
		DK 400361 T	17-11-1997
		EP 0400361 A	05-12-1990
		FI 103798 B	30-09-1999

INTERNATIONALER RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. No. des Aktes

PCT/EP 00/07240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5116967 A		JP 3037367 B	24-04-2000
		JP 3215501 A	20-09-1991